

Bigda, Stewart, Kolasa & Birch, LLP  
703/205-8000  
Docket No: 2185-0499P  
SN: 09/756,140  
Filed: 1-9-2001  
Inventors: UEDA, K. et al.

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 4月28日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-130346

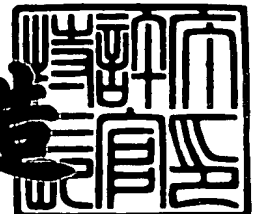
出 願 人  
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

2000年12月22日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3107511

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151535

【提出日】 平成12年 4月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 上田 和正

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 高島 正之

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 神野 直美

    【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3404

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 2435

【出願日】 平成12年 1月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属用研磨材、研磨組成物及び研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子からなる金属用研磨材。

【請求項 2】

金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子からなる金属用研磨材

【請求項 3】

金属イオンを捕捉する官能基が、O 原子、N 原子、S 原子、P 原子、As 原子及び Se 原子からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属用研磨材。

【請求項 4】

金属イオンを捕捉する官能基が、 $-OH$ 、 $-COOM$ 、 $>C=O$ 、 $-O-$ 、 $-COOR$ 、 $-CONH_2$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、

$>N \rightarrow O$ 、

$-SO_3M$ 、 $-PHO(OM)$ 、 $-PO(OM)_2$ 、 $-AsO(OM)_2$ 、 $-NH_2$ 、 $>NH$ 、

$>N$ 、

$-N=N-$ 、 $>C=N-$ 、 $>C=N-OH$ 、 $>C=NH$ 、 $-SCN$ 、 $-SH$ 、 $-S-$ 、 $>C=S$ 、 $-COSM$ 、 $-CSSM$ 、 $-CSNH_2$ 、 $-NCS$ 、 $>P-$ 、 $>As-$ 、 $-SeH$ 、 $>S=Se$ 、 $-CSeSeM$ （ただし、M は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウム基を表し、R は炭化水素を表す）からなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の金属用研磨材。

【請求項 5】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子がイオン交換樹脂である請求項 1 に

記載の金属用研磨材。

【請求項 6】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子がイオン交換樹脂であり、その平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 に記載の金属用研磨材。

【請求項 7】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子がキレート樹脂である請求項 1 に記載の金属用研磨材。

【請求項 8】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子がキレート樹脂であり、その平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 に記載の金属用研磨材。

【請求項 9】

イオン交換樹脂を湿式粉碎することを特徴とする請求項 6 記載の金属用研磨材の製造方法。

【請求項 10】

イオン交換樹脂を乾式粉碎により粗砕した後、湿式粉碎することを特徴とする請求項 8 記載の金属用研磨材の製造方法。

【請求項 11】

イオン交換樹脂がキレート樹脂である請求項 9 又は 10 に記載の金属用研磨材の製造方法。

【請求項 12】

金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物がイオン交換樹脂である請求項 2 に記載の金属用研磨材。

【請求項 13】

金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物がキレート樹脂である請求項 2 に記載の金属用研磨材。

【請求項 14】

金属が銅系金属である請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の金属用研磨材。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の金属用研磨材、酸化剤及び水を含む金属用

研磨組成物。

【請求項 1 6】

金属が銅系金属である請求項 1 5 に記載の金属用研磨組成物。

【請求項 1 7】

酸化剤が過酸化水素である請求項 1 5 又は 1 6 に記載の金属用研磨組成物。

【請求項 1 8】

更に、球状粒子、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 7 のいずれかに記載の金属用研磨組成物。

【請求項 1 9】

金属を化学的機械研磨により研磨する方法であって、金属用研磨組成物として請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれかに記載の金属用研磨組成物を用いる研磨方法。

【請求項 2 0】

金属が銅系金属である請求項 1 9 に記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属を研磨するための研磨材、金属用研磨組成物、及びそれを用いてなる研磨方法に関する。さらに詳しくは、半導体素子の製造に用いられる金属膜、特に銅系金属膜を研磨するための研磨材、金属用研磨組成物及び該研磨組成物を用いる研磨方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、L S I の高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。これらの中で化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと略記することがある）が注目されている。CMPは、研磨組成物と被研磨体の間の化学的作用と機械的作用とを複合化した技術であり、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成等において必須の技術となっている。

## 【 0 0 0 3 】

L S I の高速化の観点から、今後、金属配線に使用される金属には低い抵抗を有する銅系金属が主流になるとみられており、近年この銅系金属を用いた埋め込み配線の形成が活発に検討されている。従来、銅系金属の研磨には、一般にアルミナやシリカのような無機酸化物粒子からなる研磨粒子と硝酸第二鉄や過酸化水素水などの酸化剤を主成分とするものが一般的に用いられている。しかしながら、このような無機酸化物砥粒と酸化剤からなる研磨組成物では銅系金属を高速に研磨することができない問題があった。

## 【 0 0 0 4 】

そのため、銅系金属の研磨速度を向上させるために、銅イオンと錯体を形成する錯化剤（例えばアミンやグリシン等）等のエッチング性添加剤を含有させることにより、高速に研磨する技術が開発されてきている。即ち、銅イオンと反応して水溶性の銅錯体を生成することにより、エッチングを行いながら研磨を行う方法である。しかしながら、これらエッチング性添加剤を含有する研磨組成物では、ディッシング（D i s h i n g）が発生する問題があった。即ち、半導体基板上に形成された金属配線を研磨する際において、エッチング性添加剤を含有する研磨組成物では金属が等方的にエッチングされ、特に溝や開口部に埋め込まれた金属配線膜の幅が広い領域において、中心部の厚さが薄くなるディッシングが生じやすくなる。ディッシングが生じると、平坦性が損なわれるだけでなく、埋め込まれた金属配線層に比べて抵抗値が高くなる等の問題が生じる。

## 【 0 0 0 5 】

一方、銅表面に銅と反応して水に難溶で銅よりも機械的に脆弱な銅錯体を生成し、これを研磨することにより、エッチングを行うことなく研磨を行う試みもなされている。

しかしながら、脆弱な銅錯体を生成する研磨組成物では、前記従来の無機酸化物粒子と酸化剤とからなる研磨組成物に比べると高速に研磨することは可能であるが、前記エッチング作用のある研磨組成物に比べると研磨速度が遅いという問題があった。

## 【 0 0 0 6 】

また、銅系金属は、硬度が低いため、硬度の高い無機酸化物粒子を研磨粒子として用いた場合、銅系金属表面に傷がついて表面が粗くなったり、金属に研磨粒子が埋め込まれたりする問題があった。

そのため、軟質な有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されているが、エッチング性添加剤を含有させなければ高い研磨速度が得られないという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、金属を高速に研磨し、研磨表面への傷の発生を抑制し、金属へのエッチングを抑制することができる金属用研磨材、さらに優れた加工表面を得ることができる金属用研磨材、金属用研磨組成物、及びそれらを用いてなる研磨方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、研磨面の平坦性をさらに向上できる金属用研磨組成物を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子又は金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子を用いることにより、目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、〔1〕金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子からなる金属用研磨材に係るものである。

さらに、本発明は、〔2〕金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子からなる金属用研磨材に係るものである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、〔3〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の金属用研磨材、酸化剤及び水を含む金属用研磨組成物に係るものである。

【 0 0 1 0 】

さらに、本発明は、〔4〕更に、球状粒子、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む前記〔3〕に記載



載の金属用研磨組成物に係るものである。

さらに、本発明は、〔5〕金属を化学的機械研磨により研磨する方法であって、研磨組成物として前記〔3〕又は〔4〕に記載の金属用研磨組成物を用いる研磨方法に係るものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の金属用研磨材は、金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子からなることを特徴とする。

さらに、本発明の金属用研磨材は、金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子からなることを特徴とする。

【0012】

金属イオンを捕捉する官能基としては、金属と錯体を形成する配位原子を含むものであればよく、具体的には、O原子、N原子、S原子、P原子、As原子、及びSe原子からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む官能基が挙げられる。

【0013】

該官能基の具体的な例として、O原子で配位するものとしては、 $-OH$ （化合物としてはアルコール、フェノール、又はエノール）、 $-COOM$ （Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアンモニウム基を表す。化合物としてはカルボン酸又はカルボン酸の塩）、 $>C=O$ （化合物としてはアルデヒド、ケトン、又はキノン）、 $-O-$ （化合物としてはエーテル）、 $-COOR$ （Rは炭化水素基を表し、化合物としてはエステル）、 $-CONH_2$ （化合物としてはアミド）、 $-NO$ （化合物としてはニトロソ化合物）、 $-NO_2$ （化合物としてはニトロ化合物）、

$\rightarrow N \rightarrow O$

（化合物としてはN-オキシド）、 $-SO_3M$ （Mは前記の定義と同じである。化合物としてはスルホン酸又はスルホン酸の塩）、 $-PHO(OM)$ （Mは前記

の定義と同じである。化合物としては次亜リン酸又は次亜リン酸の塩)、 $-PO(OM)_2$  (Mは前記の定義と同じである。化合物としては亜リン酸又は亜リン酸の塩)、 $-AsO(OM)_2$  (Mは前記の定義と同じである。化合物としてはアルソン酸又はアルソン酸の塩) が挙げられる。

N原子で配位するものとしては、 $-NH_2$  (化合物としては一級アミン)、 $>NH$  (化合物としては二級アミン)、

$\geq N$

(化合物としては三級アミン)、 $-N=N-$  (化合物としてはアゾ化合物、複素環化合物)、 $>C=N-$  (化合物としてはSchiff塩基、複素環式化合物)、 $-CONH_2$  (化合物としてはアミド)、 $>C=N-OH$  (化合物としてはオキシム)、 $>C=NH$  (化合物としてはイミン、エナミン)、 $-SCN$  (化合物としてはチオシアナート) が挙げられる。

#### 【0014】

S原子で配位するものとしては、 $-SH$  (化合物としてはチオアルコール、チオフエノール)、 $-S-$  (化合物としてはチオエーテル)、 $>C=S$  (化合物としてはチオアルデヒド、チオケトン)、 $-COSM$  (Mは前記の定義と同じである。化合物としてはチオカルボン酸又はチオカルボン酸の塩)、 $-CSSM$  (Mは前記の定義と同じである。化合物としてはジチオカルボン酸又はジチオカルボン酸の塩)、 $-CSNH_2$  (化合物としてはチオアミド)、 $-NCS$  (化合物としてはイソチオシアナート) が挙げられる。

#### 【0015】

P原子で配位するものとしては、 $>P-$  (化合物としては第一、第二、第三アルキルおよびアリールホスフィン) が挙げられる。

As原子で配位するものとしては、 $>As-$  (化合物としては第一、第二、第三アルキルおよびアリールアルセン) が挙げられる。

Se原子で配位するものとしては、 $-SeH$  (化合物としてはセレノール)、 $>C=Se$  (化合物としてはセレノカルボニル化合物)、 $-CSeSeM$  (Mは前記の定義と同じである。化合物としてはジセレノカルボン酸又はジセレノカル

ボン酸の塩)が挙げられる。

【0016】

これらの金属イオンを捕捉する官能基の中で、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $>\text{NH}$ 、 $>\text{N}$

$-\text{SH}$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COSM}$ 、 $-\text{CSSM}$ が、好ましい(Mは前記の定義と同じである)。

【0017】

これらの官能基は、1種だけを用いてもよいが、2種以上組み合わせて用いてもよい。2種以上の官能基を組み合わせて使用する場合、異なる官能基を有する粒子又は異なる官能基を有する化合物を含む粒子を混合して用いてもよいし、2種以上の官能基を有する粒子又は2種以上の官能基を有する化合物を含む粒子を用いてもよい。2種以上の官能基を有する粒子又は2種以上の官能基を有する化合物を含む粒子としては、例えば、アミノカルボン酸、アミノアルコール、アミノホスホン酸等を官能基として有するものが挙げられる。

【0018】

金属を捕捉する官能基は、粒子表面に存在することが望ましいが、粒子表面に存在しなくとも、研磨時の応力等で粒子が破碎したり、コーティング膜が剥がれる等して金属を捕捉する官能基が表面に露出し被研磨金属と接触し得るならば、同様の効果が得られる。

【0019】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、セリア等の金属酸化物粒子に該官能基を導入したものをを用いることができる。該官能基の導入には公知の方法が適用できる。例えば、金属酸化物粒子の場合には、金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子として、目的の官能基を有するシラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等と金属酸化物粒子とを反応させることにより得ることができる。

【0020】

また、金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子としては、ポリマー粒子に該官能基を導入したものをを用いることができる。該官能基の導入には公知の方法が適用できる。例えば、ポリマー粒子の場合には、目的の官能基を有するモノマーを重合させる方法や重合したポリマー粒子の有する官能基を目的の官能基に化学変換させる等の方法により得ることができる。ポリマー粒子は、金属酸化物粒子に比べて軟質であるために研磨時に傷の発生を抑制できるため好適である。

## 【0021】

金属イオンを捕捉する官能基を有するポリマー粒子の例としては、具体的にはイオン交換樹脂からなる粒子が挙げられる。該イオン交換樹脂としては、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、キレート樹脂が挙げられる。陽イオン交換樹脂としては、例えば $-\text{SO}_3\text{M}$ （Mは前記の定義と同じである。化合物としてスルホン酸又はスルホン酸の塩）や $-\text{COOM}$ （Mは前記の定義と同じである。化合物としてカルボン酸又はカルボン酸の塩）等を官能基として有する陽イオン交換樹脂を挙げることができる。陰イオン交換樹脂としては、例えばアミノ基、一置換アミノ基、二置換アミノ基等を官能基として有する陰イオン交換樹脂を挙げることができる。キレート樹脂としては、アミノカルボン酸、アミノホスホン酸、イミノ二酢酸等を官能基として有するキレート樹脂を挙げることができる。

## 【0022】

キレート樹脂は、金属と錯体を形成する配位原子を複数個有する多座配位子を表面に持つ樹脂である。一般的に、2つ以上の配位原子を持つ多座配位子が金属イオンに結合すると、キレート環を形成し、単座配位子が配位した錯体よりも安定度が大きくなる性質を有するため、研磨対象金属イオンを捕捉する能力が大きくなり好適である。

## 【0023】

さらに、金属用研磨材として、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下のイオン交換樹脂からなる金属用研磨材が好ましい。該金属用研磨材の平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下では、研磨表面の加工精度がさらに向上する。

本発明において、平均粒径とは、動的光散乱法により測定した平均粒径（平均二次粒径）をいう。

## 【 0 0 2 4 】

次に、該金属用研磨材の製造方法として、イオン交換樹脂を湿式粉碎することにより、平均粒径を  $1.0 \mu\text{m}$  以下にする方法が挙げられる。

## 【 0 0 2 5 】

該湿式粉碎の方法としては、例えば、振動ミル、ボールミル等の公知の粉碎装置を用いることができる。粉碎装置等からの金属汚染を避ける等のため、接液部にジルコニアやポリマーを用いることが好ましい。必要に応じて、湿式の重力沈降、遠心沈降、フィルタリング等の操作により、粗大粒子を分級し、所望の粒度に整粒して用いてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

また、湿式粉碎を行う前に乾式粉碎により粗碎処理を行うことは、湿式粉碎時における粉碎効率を上げられるために好適である。乾式粉碎の方法としては、例えば、ジョークラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、ロールクラッシャー、エッジランナー、ハンマークラッシャー、ボールミル、ジョットミル、ディスククラッシャー等の公知の粉碎装置を用いることができる。粉碎装置等からの金属汚染を避ける等のため、接触部にジルコニアやポリマーを用いることが好ましい。必要に応じて、乾式の風力分級等の装置により、粗大粒子を分級し、所望の粒度に整粒して用いてもよい。

## 【 0 0 2 7 】

また、金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子とは、前記の官能基を有する化合物を含む金属酸化物粒子やポリマー粒子が挙げられる。具体的には、該粒子は、該化合物を金属酸化物粒子やポリマー粒子に含浸させたり、被覆したりして得ることができる。

## 【 0 0 2 8 】

次に、本発明の金属用研磨組成物は、金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子又は金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子、酸化剤、及び水を含むことを特徴とする。

本発明の金属用研磨組成物に用いる酸化剤は、研磨速度を向上させる効果を有することが好ましい。その研磨機構については詳らかではないが、研磨対象であ

る金属の酸化反応を促進することで、金属と金属イオンを捕捉する官能基との錯形成反応が促進され、研磨速度が向上するものと考えられる。該酸化剤としては公知の酸化剤が適用でき、例えば過酸化水素、沃素酸、沃素酸塩等が挙げられ、過酸化水素の適用が推奨される。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の金属用研磨組成物中の酸化剤の濃度は、通常、該金属用研磨組成物に対して約 0.1 ～ 15 重量%の範囲であることが望ましい。該酸化剤の濃度が 0.1 重量%未満の場合には、研磨速度を向上させる効果が発現しにくく、他方 15 重量%を越えても、濃度に見合った研磨速度の向上は認められず不経済となる。

また、該酸化剤の添加の時期は、酸化剤の変質等が無ければ特に制限を受けないが、経時変化によりその効果が低下する場合があるので、研磨直前に添加する方法が推奨される。

## 【 0 0 3 0 】

該研磨材を金属の研磨に用いる場合には、該研磨材と酸化剤を水に分散させたスラリー状の研磨組成物として用いられる。研磨組成物の形成は、研磨材と酸化剤及び水を同時に混合・分散してもよいし、研磨材と水、研磨材と酸化剤、酸化剤と水を予め混合しておいた後、研磨組成物として研磨適用時に不足する他の成分を混合し、分散使用することもできる。スラリーにする分散方法としては公知の方法が適用でき、例えば、ホモジナイザー、超音波、湿式媒体ミル等による分散方法が挙げられる。スラリー濃度（研磨組成物中の研磨材含有量）としては通常約 1 ～ 30 重量%で用いられる。該研磨材の濃度が 1 重量%未満の場合には、研磨速度を向上させる効果が発現しにくく、他方 30 重量%を越えても、濃度に見合った研磨速度の向上は認められず不経済となる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の金属用研磨組成物には、表面に凹凸を有する金属の研磨時における平坦化特性を向上させる目的で、更に球状粒子、ベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を添加することができる。球状粒子は、略球状であればよく、コロイダルシリカやコロイダルアルミナ

等の無機酸化物粒子や、乳化重合により合成したエマルジョン等のポリマー粒子等を用いることができる。

研磨組成物中の球状粒子の濃度は、通常、該研磨組成物に対して約 0.1 ～ 30 重量%の範囲であることが望ましい。研磨組成物中のベンゾトリアゾール及びベンゾトリアゾール誘導体の濃度は、通常、該研磨組成物に対して約 0.01 ～ 0.2 重量%の範囲であることが望ましい。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、本発明の金属用研磨組成物として、平均粒径が  $1.0 \mu\text{m}$  以下のイオン交換樹脂からなる金属用研磨材、酸化剤、及び水を含むものが好ましい。該金属用研磨組成物を用いることにより、スクラッチの少ない、さらに優れた加工表面を得ることができる。該イオン交換樹脂として、キレート樹脂が挙げられる。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明の金属用研磨組成物には、必要に応じて分散安定・沈降防止・研磨面表面粗さ改善等の目的で界面活性剤等の添加剤を使用することができる。界面活性剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性系が使用でき、2種類以上を組み合わせ使用することもできる。

#### 【 0 0 3 4 】

本発明の金属用研磨組成物の pH は、官能基の種類や対象金属の種類により研磨に有効な pH 値が異なるため一義的ではないが、通常約 1 ～ 8 であり、好ましくは 2 ～ 6 である。研磨組成物の pH が 1 未満の場合、研磨組成物の取扱い上の問題や研磨装置等の腐食の問題が生じる場合がある。本発明の金属用研磨組成物の pH は、公知の酸やアルカリを用いて調節可能である。金属イオンを含まない、硝酸、磷酸、硫酸、水酸化アンモニウム、アミン等の酸やアルカリを使用することが望ましい。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明の金属用研磨組成物は、各種金属、好適には銅系金属の研磨に使用できるものである。該研磨組成物は、金属膜、特に半導体基板上に形成されている銅系金属膜の研磨への使用が好ましい。銅系金属としては、純銅膜、銅合金膜等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

本発明の金属用研磨組成物を用いることにより、金属を高速に研磨し、かつ研磨表面への傷の発生を抑制し、金属のエッチングを抑制することができる。

【 0 0 3 7 】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子を研磨材として用いた場合、該官能基が被研磨金属と錯体を形成することにより研磨促進効果が得られるものと考えられる。しかしながら、該官能基は固体粒子に存在しているため、金属との反応により生成する錯体は研磨粒子に捕捉され水溶性の錯体とはならないためエッチングが起こりにくいと考えられる。また、上記反応は、研磨材と金属が接触した部分でのみ反応が起こるため、凸部から優先的に研磨が進行し平坦な研磨面を得ることが可能になると考えられる。

【 0 0 3 8 】

次に、本発明の研磨方法は、金属を化学的機械研磨により研磨する方法であって、研磨組成物として前記の本発明の金属用研磨組成物を用いることを特徴とする。本発明の研磨方法は、金属膜、特に半導体基板上に形成された金属膜、中でも銅膜に好ましく適用できる。

【 0 0 3 9 】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

なお、以下において、粒子の平均粒径については、マイクロトラックUPA粒度分析計（日機装株式会社製）により累積50%径を測定して、これを平均粒径とした。

実施例 1

（研磨用組成物の調製）

金属イオンを捕捉する官能基としてアミノカルボン酸基を有するキレート樹脂（商品名：スミキレート MC-75、住友化学工業社製）をボールミルを用いて湿式分散を行った。得られたスラリーに酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度2.5重量%、過酸化水素濃度1.5重量%に調整した後、硝酸を用いてp



Hを5及び3とし、研磨組成物を得た。

【0040】

(銅膜の研磨)

上記研磨組成物を用いて、スパッタリングで成膜した銅膜が付いたウェハーを研磨機(PRESI社製、MECAPOL E-460)で研磨した。研磨条件は、回転定盤の回転数60rpm、ウェハー保持台の回転数60rpm、研磨圧力200g/cm<sup>2</sup>、研磨組成物の流量100ml/分、研磨時間は30秒とした。研磨の結果を表1に示す。

【0041】

実施例2

金属イオンを捕捉する官能基としてイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂(商品名:スミキレート MC-700、住友化学工業社製)をボールミルを用いて湿式分散を行った。得られたスラリーに酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度2.5重量%、過酸化水素濃度1.5重量%に調整した後、硝酸を用いてpHを5、4及び3とし、研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表1に示す。

【0042】

実施例3

金属イオンを捕捉する官能基としてカルボン酸基を有するイオン交換樹脂(商品名:デュオライト C476、ローム・アンド・ハース社製)をボールミルを用いて湿式分散を行った。得られたスラリーに酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度2.5重量%、過酸化水素濃度1.5重量%に調整した後、硝酸を用いてpHを3とし、研磨組成物を得た。実施例1と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表1に示す。

【0043】

比較例1

研磨砥粒として無機酸化物粒子であるコロイダルシリカ(商品名:スノーテックス、日産化学工業社製)を用い、砥粒濃度2.5重量%、過酸化水素濃度1.5重量%に調整した後、硝酸を用いてpHを5及び3とし、研磨組成物を得た。

実施例 1 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

#### 比較例 2

研磨砥粒として PMMA 水性エマルジョン樹脂を用い、砥粒濃度 2. 5 重量%、過酸化水素濃度 1. 5 重量%に調整した後、水酸化カリウムを用いて pH を 3 とし、研磨組成物を得た。実施例 1 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

	pH	研磨速度 (Å/分)
実施例 1	5	8 2 8
	3	1 6 2 0
実施例 2	5	6 6. 1
	4	1 8 3 3
	3	4 9 5 6
実施例 3	3	2 8 1 8
比較例 1	5	3 7 6
	3	5 4 7
比較例 2	3	3 6 2

【 0 0 4 6 】

金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子からなる研磨組成物である実施例 1 ～ 3 の場合、高い研磨速度を達成しているが、比較例 1 のコロイダルシリカや比較例 2 の PMMA 水性エマルジョン樹脂粒子からなる研磨組成物では、研磨速度は遅いものであった。

【 0 0 4 7 】

#### 実施例 4

実施例 2 で得られた pH 4 に調整された研磨組成物を用いて、膜厚 1 0 0 0 0 Å、L/S=5/0. 8 μm、初期段差 5 0 0 0 Å のパターン付き銅膜ウェハーの研磨を行った。3 分 2 0 秒研磨した後のパターンを段差計で測定したところ、残留段差は、1 0 0 0 Å であった。

## 【 0 0 4 8 】

## 実施例 5

金属イオンを捕捉する官能基として、イミノ二酢酸基を有するキレート樹脂（商品名：スミキレート MC-700、住友化学工業社製）をボールミルを用いて湿式分散を行った。得られたスラリーに酸化剤として過酸化水素を加え、球状粒子としてコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス、日産化学工業社製）を加え、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量%、コロイダルシリカ濃度 1.0 重量%に調整した後、硝酸を用いて pH を 4 とし、研磨組成物を得た。

実施例 1 及び 4 と同様にして銅膜及びパターン付き銅膜の研磨を行った。銅膜の研磨速度は 1660 Å/分であり、パターン付き銅膜ウェハーを 3 分 20 秒研磨した後のパターンの残留段差は、ほとんど 0 Å であった。

## 【 0 0 4 9 】

## 実施例 6

球状粒子として、ポリスチレン系エマルジョン粒子を用いた他は実施例 5 と同様にして研磨を行った。銅膜の研磨速度は、2054 Å/分であり、パターン付き銅膜ウェハーを 3 分研磨した後のパターンの残留段差は、400 Å であった。

## 【 0 0 5 0 】

## 実施例 7

球状粒子として PMMA 水性エマルジョン粒子を用いた他は実施例 5 と同様にして研磨を行った。銅膜の研磨速度は 1277 Å/分であり、パターン付き銅膜ウェハーを 4 分 30 秒研磨した後のパターンの残留段差は 600 Å であった。

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 8

コロイダルシリカに代えてベンゾトリアソール 0.1 重量%を用いた他は実施例 5 と同様にして研磨を行った。銅膜の研磨速度は、572 Å/分であり、パターン付き銅膜ウェハーを 10 分研磨した後のパターンの残留段差は、ほとんど 0 Å であった。

## 実施例 9

## (研磨材の製造)

官能基としてイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂（商品名：スミキレート MC-700、住友化学工業社製）60 g に純水 70 g を加え、10 mm  $\phi$  のアルミナボールを用いて回転数 200 r p m、処理時間 30 時間の条件でボールミル処理を行った。得られた研磨材の平均粒径は 0.4  $\mu$  m であった。

## 【0052】

## (研磨用組成物の調製)

得られた研磨材を純水で希釈し、酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量% に調整した後、硝酸を用いて p H を 3 とし、研磨組成物を得た。

## 【0053】

## (銅膜の研磨)

上記研磨組成物を用いて、スパッタリングで成膜した銅膜が付いたウェハーを研磨機（PRESI 社製、MECAPOL E-460）で研磨した。研磨条件は、回転定盤の回転数 60 r p m、ウェハー保持台の回転数 60 r p m、研磨圧力 200 g / c m<sup>2</sup>、研磨組成物の流量 100 m l / 分、研磨時間は 30 秒とした。研磨の結果を表 2 に示す。

## 【0054】

## 実施例 10

官能基としてイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂（商品名：スミキレート MC-700、住友化学工業社製）3 k g をハンマーミル（回転数 14000 r p m、スクリーン径  $\phi$  1.0 mm）で乾式粉碎を行った。平均粒径は 126  $\mu$  m であった。得られた粉碎品を再度ハンマーミル（回転数 14000 r p m、スクリーン径  $\phi$  0.3 mm）で乾式粉碎を行った。平均粒径は 91  $\mu$  m であった。

得られた粉碎品 300 g に純水 310 g を加え、5 mm  $\phi$  のジルコニアボールを用いて回転数 70 r p m、処理時間 30 時間の条件でボールミル処理を行った。得られた研磨材の粒径は 0.3  $\mu$  m であった。

得られた研磨材を純水で希釈し、酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量% に調整した後、硝酸を用いて p H を 3

とし、研磨組成物を得た。実施例 9 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 5 】

##### 比較例 3

研磨砥粒として無機酸化物粒子であるコロイダルシリカ（商品名：スノーテックス、日産化学工業社製、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$ ）を用い、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量%に調整した後、硝酸を用いて pH を 3 とし、研磨組成物を得た。実施例 9 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 6 】

##### 比較例 4

研磨砥粒として PMMA 水性エマルジョン樹脂（平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$ ）を用い、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量%に調整した後、水酸化カリウムを用いて pH を 3 とし、研磨組成物を得た。実施例 9 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 7 】

##### 実施例 1 1

実施例 1 0 で得られた平均粒径  $91 \mu\text{m}$  のキレート樹脂のハンマーミル粉碎品を純水で希釈し、酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量%に調整した後、硝酸を用いて pH を 3 とし、研磨組成物を得た。実施例 1 0 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 8 】

##### 実施例 1 2

実施例 1 0 で得られた平均粒径  $91 \mu\text{m}$  のキレート樹脂のハンマーミル粉碎品 60 g に純水 70 g を加え、5 mm  $\phi$  のジルコニアボールを用いて回転数 200 rpm、処理時間 8 時間の条件でボールミル処理を行った。得られた研磨材の粒径は  $4.0 \mu\text{m}$  であった。

得られた研磨材を純水で希釈し、酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度 2.5 重量%、過酸化水素濃度 1.5 重量%に調整した後、硝酸を用いて pH を 3

とし、研磨組成物を得た。実施例 1 0 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

#### 実施例 1 3

実施例 1 0 で得られた平均粒径  $91\ \mu\text{m}$  のキレート樹脂のハンマーミル粉碎品  $60\ \text{g}$  に純水  $70\ \text{g}$  を加え、 $5\ \text{mm}\phi$  のジルコニアボールを用いて回転数  $200\ \text{rpm}$ 、処理時間 9 時間の条件でボールミル処理を行った。得られた研磨材の粒径は  $1.2\ \mu\text{m}$  であった。

得られた研磨材を純水で希釈し、酸化剤として過酸化水素を加え、砥粒濃度  $2.5$  重量%、過酸化水素濃度  $1.5$  重量%に調整した後、硝酸を用いて  $\text{pH}$  を 3 とし、研磨組成物を得た。実施例 1 0 と同様にして銅膜の研磨を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	研磨速度 ( $\text{\AA}/\text{分}$ )	表面状態
実施例 9	0. 4	4 0 6 6	スクラッチなし
実施例 1 0	0. 3	4 5 6 7	スクラッチなし
比較例 3	0. 1	5 4 7	スクラッチなし
比較例 4	0. 2	3 6 2	スクラッチなし
実施例 1 1	9 1	8 2 5	スクラッチあり
実施例 1 2	4. 0	3 0 7 3	スクラッチあり
実施例 1 3	1. 2	3 5 1 9	スクラッチあり

## 【0 0 6 1】

イオン交換樹脂からなる研磨組成物である実施例 9 及び 1 0 の場合、高い研磨速度を達成している。比較例 3 のコロイダルシリカや比較例 4 の PMMA 水性エマルジョン樹脂粒子からなる研磨組成物では、研磨速度は遅いものであった。

## 【0 0 6 2】

平均粒径が 1. 0  $\mu\text{m}$  を超えるイオン交換樹脂からなる研磨組成物である実施例 1 1 ～ 1 3 の場合に比べて、平均粒径が 1. 0  $\mu\text{m}$  以下のイオン交換樹脂からなる研磨組成物である実施例 9 及び 1 0 の場合は、より優れた加工表面が得られた。

## 【0 0 6 3】

## 【発明の効果】

本発明の金属用研磨材、金属用研磨組成物、及びそれらを用いてなる金属の研磨方法を用いることにより、金属、特に金属膜を高速に研磨し、かつ研磨表面への傷の発生を抑制し、金属へのエッチングを抑制することができ、特に優れた加工表面を得ることができ、更に研磨面の平坦性を向上できるので、その工業的価値は大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属を高速に研磨し、研磨表面への傷の発生を抑制し、金属へのエッチングを抑制することができる金属用研磨材と金属用研磨組成物、及びそれらを用いてなる研磨方法を提供する。さらに、研磨面の平坦性をさらに向上できる金属用研磨組成物を提供する。

【解決手段】〔1〕金属イオンを捕捉する官能基を有する粒子からなる金属用研磨材。

〔2〕金属イオンを捕捉する官能基を有する化合物を含む粒子からなる金属用研磨材。

〔3〕前記〔1〕又は〔2〕に記載の金属用研磨材、酸化剤及び水を含む金属用研磨組成物。

〔4〕さらに、球状粒子、ベンゾトリアソール及びベンゾトリアソール誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種を含む前記〔3〕に記載の金属用研磨組成物。

〔5〕金属を化学的機械研磨により研磨する方法であって、研磨組成物として前記〔3〕又は〔4〕に記載の金属用研磨組成物を用いる研磨方法。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-130346
受付番号	50000546842
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 5月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100094477
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】	神野 直美

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社